

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-172982

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月6日

C 07 D 487/04
G 03 C 7/38

139

8115-4C
6771-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 ピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール誘導体

⑯ 特 願 昭59-27745

⑰ 出 願 昭59(1984)2月16日

⑱ 発 明 者 佐 藤 忠 久 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 発 明 者 川 岸 俊 雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 発 明 者 古 館 信 生 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式
会社 南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 飯田 敏三

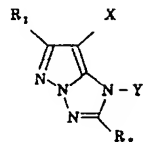
明 細 書

1. 発明の名称

ピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリア
ゾール誘導体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子、アルキル基及びフェニル基から選ばれた基を示し、これらは互いに同一でも異なってもよく、これらの基は置換基を有していてもよい。また、 X は水素原子、ハロゲン原子、アシル基、ニトロ基、アミノ基又は置換アミノ基を、 Y は水素原子又はアルキル基を示す。)

で表わされるピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2,

4〕トリアゾール誘導体。

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は新規なアザベンタレン化合物であるピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール誘導体に関するものである。

(発明の背景)

補頭位に空素原子を有し、この空素原子とさらにもう1つの空素原子の孤立電子対を含めて10個の π 電子の相互作用が可能な、全体で最低2個、最高6個の空素原子を有する一般式



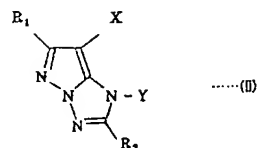
.....(II)

...: 移りうる3つの二重結合を示す。

*: 空素又は空素原子を示す。

で表わされる5-5融合多環系化合物は通例「ア

すなわち本発明は、一般式



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子、アルキル基及びフェニル基から選ばれた基を示し、これらは互いに同一でも異なってもよく、これらの基は置換基を有していてもよい。また、 X は水素原子、ハロゲン原子、アシル基、ニトロ基、アミノ基又は置換アミノ基を、 Y は水素原子又はアルキル基を示す。)

で表わされるピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体を提供するものである。

本発明化合物において R_1 、 R_2 のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル基のような低級アルキル基から炭素原子数 22 までの高級

「アゼンタレン」と呼ばれる。この化合物はこれまで構造化学的な興味、生理活性物質としての興味及び写真化学におけるマゼンタカプラーとしての興味から主に研究がなされてきた (J. Eliguer, R. Jacquier, S. Mignone, Mac-Mondon, J. Heterocyclic Chem., 10, 411 (1973), H. Koga, M. Hirobe, T. Okamoto, Chem. Pharm. Bull., 22, 482 (1974), J. Bailey, J. C. S. Perkin I 2047 (1977) 特公昭 47-27411 号、特開昭 50-129586 号など参照)。

本発明者らはこのようなアゼンタレン化合物について種々研究を重ねた結果下記一般式 (II) で表わされる新規な骨格のアゼンタレン化合物がカラー写真のマゼンタカプラーとして極めて優れた特性を示すことを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

(発明の構成)

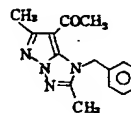
アルキル基、例えば、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、トリデシル基、オクタデシル基などを意味し、直鎖でも分岐鎖でもよい。

また X のハロゲン原子は塩素、臭素、ヨウ素などを意味し、アシル基は脂肪族および芳香族カルボン酸から誘導されるアシル基を意味する。また X の置換アミノ基としては、2つの置換基がアミノ基の窒素原子を含む環構造を形成していてもよい。

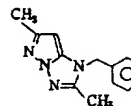
本発明の化合物において、 R_1 及び R_2 はカラー写真のカプラーとして許容される範囲のものであり、また X はカップリング離脱基、あるいは該離脱基を導入するための基で写真化学的に許容される基である。

次に一般式 (II) で表わされる本発明のピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の代表的なものを例示する。

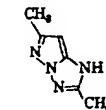
1



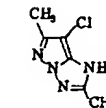
2

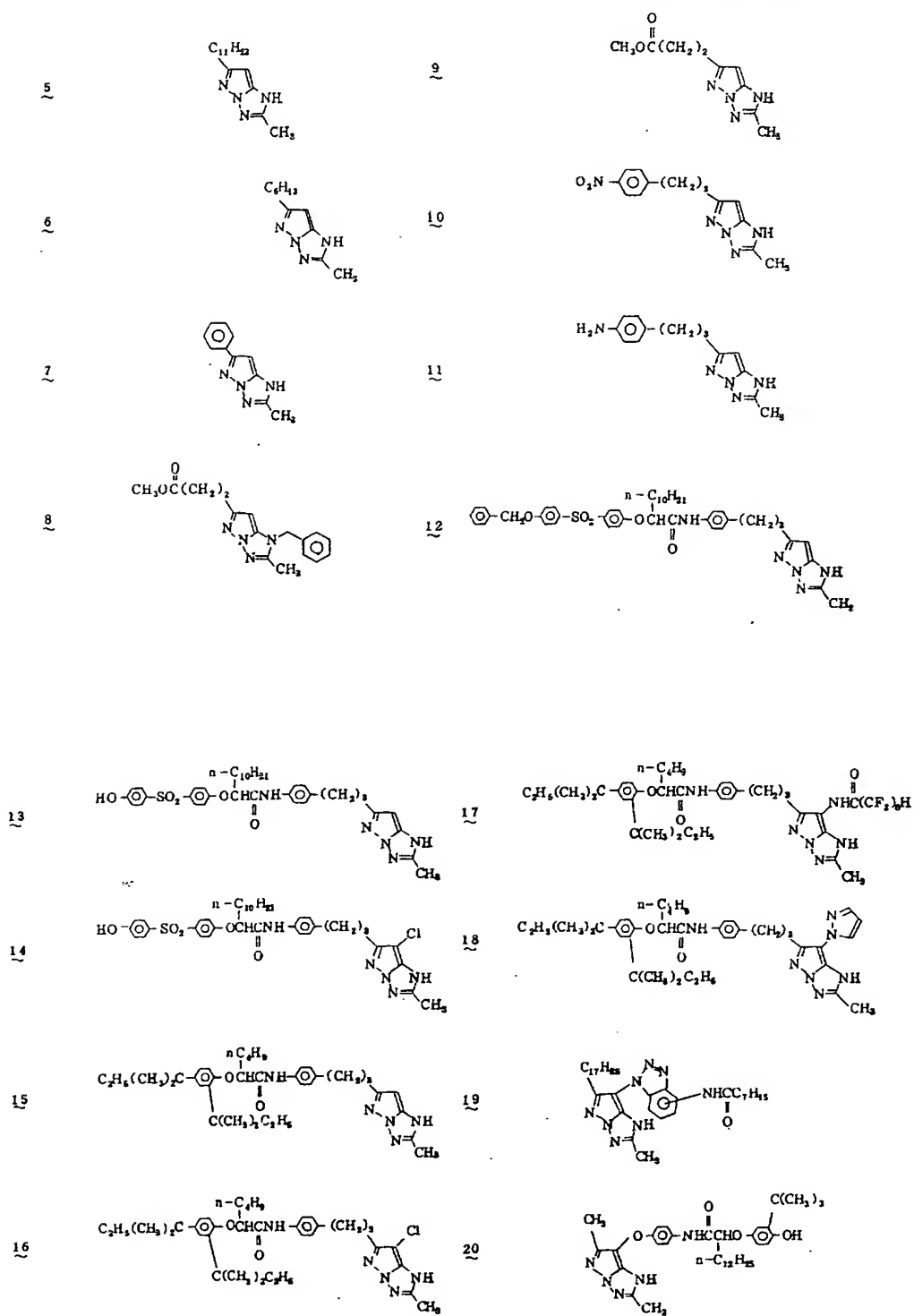


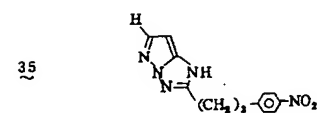
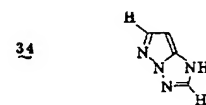
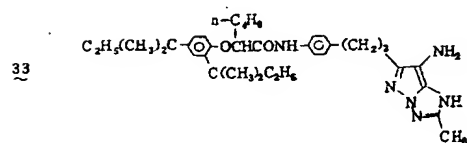
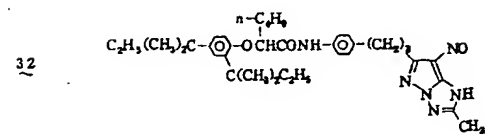
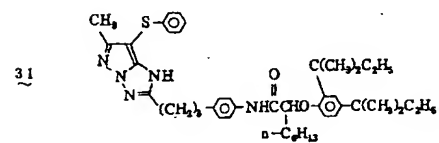
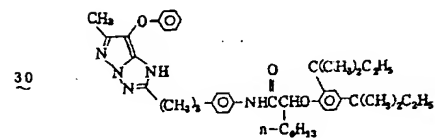
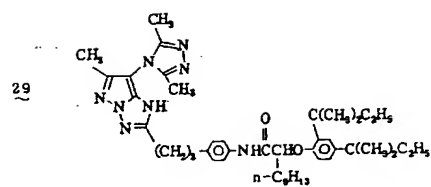
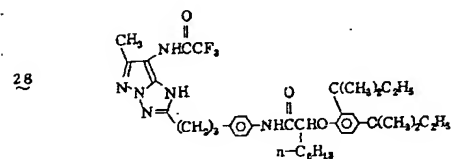
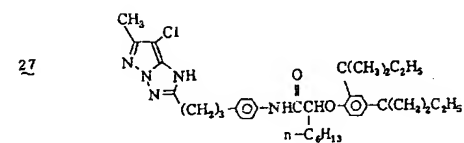
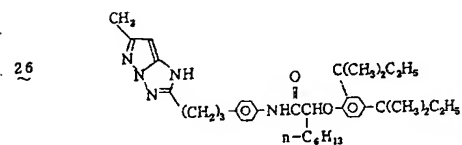
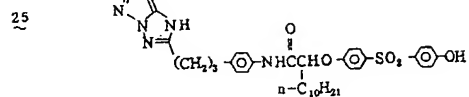
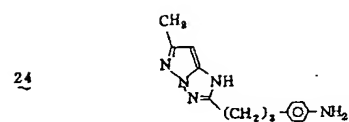
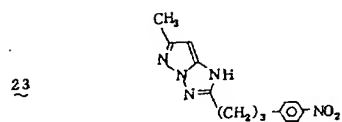
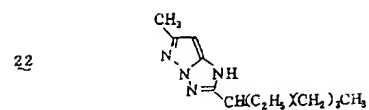
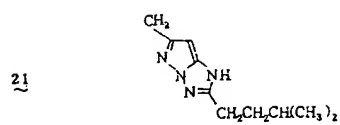
3



4







$$\begin{array}{c}
 R_1 \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 O \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 R_4
 \end{array}
 \xrightarrow{NH_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_5}
 \begin{array}{c}
 R_2 \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 N \\
 \diagup \\
 R_4
 \end{array}
 -CH_2-\text{C}_6\text{H}_5
 \xrightarrow[2) \text{HI}]{1) \text{アミノ化剤}}
 \begin{array}{c}
 R_5 \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 N \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 R_4
 \end{array}
 -CH_2-\text{C}_6\text{H}_5
 \quad (N)$$

$$\begin{array}{c}
 R_2 \\
 \diagup \\
 H_2N^+N \\
 \diagdown \\
 N \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 R_4
 \end{array}
 \cdot I^-
 \xrightarrow[\text{塩基}]{(R_5CO)_2O}
 \begin{array}{c}
 R_5 \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 N \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 R_4
 \end{array}
 -CH_2-\text{C}_6\text{H}_5
 -COOR_5
 \quad (V)$$

$$\begin{array}{c}
 R_5 \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 N \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 R_4
 \end{array}
 -CH_2-\text{C}_6\text{H}_5
 \xrightarrow{H_3O^+}
 \begin{array}{c}
 R_5 \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 N \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 R_4
 \end{array}
 -CH_2-\text{C}_6\text{H}_5
 \xrightarrow{\text{還元}}
 \begin{array}{c}
 R_5 \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 N \\
 \diagup \\
 N \\
 \diagdown \\
 R_4
 \end{array}
 -CH_2-\text{C}_6\text{H}_5
 \quad (VI)$$

R_3 = メチル基, R_4 = アルキル基
 R_2 = アルキル基, 置換アルキル基,
 フェニル基, 置換フェニル基
 好ましくは R_3, R_4 が共にメチル基である。

上記式において出発原料のオキサジアゾール(Ⅲ)は、Ber, 32巻, 797頁(1899年)に記載の方法で合成することができる。

(Ⅳ)のアミノ化合物としてはヒドロキシルアミノ・スルホン酸、O-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミン、O-ジフェニルホスホリルヒドロキシルアミンなどが有効である。N-アミノトリアゾリウムヨード(Ⅴ)を酸無水物と、塩基の存在下で環化縮合させて本発明の化合物(Ⅵ)が得られる。酸無水物としてはトリメチル酢酸との混合酸無水物を使用してもよい。

(Ⅵ)は、さらに脱アシル化、還元して本発明の化合物(Ⅶ)、(Ⅷ)を調整できる。これらの脱アシル化、還元処理自体は通常の方法を採用することができる。

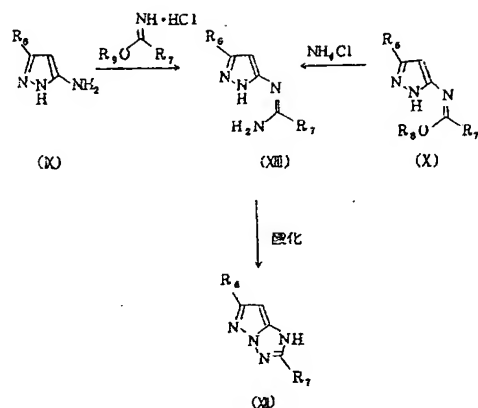
$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{R}_6\text{CH}_2\text{I} + \text{N}^+\text{C}(\text{CN})\text{COO}^-\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{DMF}} \text{R}_6\text{CCH}_2\text{CN} \\
 \text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{R}_7\text{C(OR)}_3 \quad \text{(K)} \quad \text{(X)} \\
 \text{NH}_2\text{OH} \quad \text{CH}_3\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-SO}_2\text{Cl} \quad \text{N(Et)}_3 \\
 \text{(X)} \quad \text{(X)}
 \end{array}$$

R_1, R_2 = アルキル基, 置換アルキル基
 フェニル基, 置換フェニル基
 R_3 = アルキル基
 Hal = ハロゲン原子

R_6 がメチル基の場合はアセトニトリルとナトリウムから容易に合成できる3-アミノクロトニトリルとヒドラジンとの反応により (IX) ($R_6 = CH_3$) を合成できる (J. Heterocycl. Chem., 11巻, 423頁, 1974年)。

(IX) を脱水環化縮合させるに当り、脱水剤として p -トルエンスルホン酸クロリドのほか、メタンスルホン酸クロリド、トリフルオロメタンスルホン酸クロリド、オキシ塩化リン、塩化チオニルなどを用いることができる。

反応行程 (3)



$[R_6 \sim R_8 = \text{前記と同じ意味をもつ}]$
 $R_9 = \text{アルキル基}$

5-アミノピラゾール (IX) は行程 (2) に示したと同様の方法で合成できる。(IX) をイミドエステル塩酸塩と反応させると (XII) とともに (X) が生成するが、反応溶液に過剰量の塩化アンモニウムを添加し、加熱量減すると (X) は (XII) に変換する。(XII) を酸化閉環して本発明の化合物 (XI) を得る。酸化剤としては、四酢酸鉛、 N -ハロゲンコハク酸イミド、臭素などが用いられる。

上記の反応行程 (1) ~ (3) で、得られる所望化合物は何ら単離することなく引き続き反応に供してもよいが、通常適当な単離手段により単離精製される。このような手段としては例えば再結晶法、ろ過法、カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー等を例示できる。

R_1, R_2 がアルキル基又はフェニル基のいずれかであって、さらに置換基を有している一般式 (II) に該当する化合物は、反応行程 (1) ~ (3) のいずれかの方法で直接得ることもできる

が、これらの行程でまず本発明の基本骨格であるピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール環を形成してから、後続反応によって所望の置換基へと誘導してもよい。必要な場合には X がアシル基、Y がベンジル基などの保護基を有する化合物で誘導してもよい。例えば後の実施例 7 において示すように本発明の化合物 11 のアミノ基は公知の方法で酸アニリド 13 などに誘導できる。

本発明の化合物を写真系でマゼンタカプラーとして使用するに当り、ハロゲン化銀によって酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とのカップリング反応速度を調整するため、及び使用量の削減のために、適宜のカップリング離脱基 (前記一般式 (II) の X) が導入される。

以下にカップリング離脱基の一般的な導入法について説明する。

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カプラー、ピラゾロ [1,5-b] トリアゾール型カプラーと、芳香族一級

アミンの酸化生成物とを反応させて色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解してケトン体とし、このケトン体をp-炭酸を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元又は水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理して、7-ヒドロキシ-ピラゾロ[1,5-b]トリアゾールを合成することができる。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカプラーを合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

(2) 酸素原子を連結する方法

酸素原子を連結する方法には大きく分けて3つの方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、p-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、7-アミノ-ピラゾロ[1,5-b]トリアゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成でき

る。

第2の方法は、米国特許3,725,067号に記載の方法、すなわち：適当なハロゲン化合物、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブromoコハク酸イミド等によって7位をハロゲン化し、その後、特公開56-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に酸素原子で連結したカプラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6 π または10 π 電子系芳香族窒素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公開57-36577号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6 π または10 π 電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50 $^{\circ}$ ~150 $^{\circ}$ で

無水炭酸加熱するか、またはジメチホルムアルデヒド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30 $^{\circ}$ ~150 $^{\circ}$ で加熱することによって7位に酸素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環基を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカプラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルフリルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4-炭基ピラゾロ[1,5-b]トリアゾール系カプラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカプラーのカップリング活性位置にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用さ

せる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素塩酸)によって一工程で合成する方法とが有効である。

(発明の効果)

このようにして得られた本発明の化合物は、カラー写真用のマゼンタカプラーとして有用である。また生理活性物質として医薬等に利用しうる可能性を有する。

本発明の化合物は、芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリングして、極めて色相良好かつ従来のピラゾロン系の色素より、光、熱安定性が優れたマゼンタ色素を生成する。図面に例示化合物3、13と4-N-エチル-N-(2-メタンズルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリンの酸化生成物とから合成した色素を下記式の比較カプラー(a)から合成した色素と、酢酸エチル中での吸収について比較して示す。なお、各吸収スペクトルの最高強度を1.0に規格して比較した。また、下記表に各色素の主な性能をまとめて示した。図から分るように、本発明の化合物

から得られる色素は比較カブラー(ε)からの色素に比べて、λ_{max}の位置がほぼ同じであり、400~430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、また下記表に示されるようにモル吸光係数も十分大きく、カラー写真感光材料に使用した場合、色再現上有利であることがわかる。

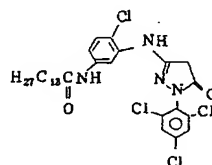
また本発明の化合物は、カブラーとして特公開47-27411号に開示の化合物に比べてはるかに光堅牢性に優れたマゼンタ色素を与える。

カブラー	(a)	3	13
最大吸収波長 (EtOAc中: λ _{max} , nm)	527	527	533
モル吸光係数(ε)	8.0×10 ⁴	6.2×10 ⁴	5.2×10 ⁴
半幅幅(nm)	65	65	66
長波長側の裾切れの度合* (S+60)	0.127	0.053	0.061
副吸収(430nmにおける吸収強度**)	0.132	0.043	0.033

* (最大吸収波長+60nm)のε/最大吸収波長のε

** 最大吸収強度を1とする

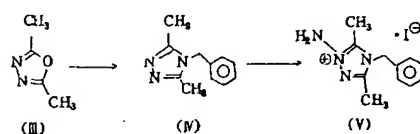
比較カブラー(a)



次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1(反応行程(1)に従う例示化合物1, 2, 3の合成)

(A) 1-アミノ-4-ベンジル-3, 5-ジメチルトリアゾリウムヨージド(V)の合成



なお以下の実施例中、(V)として、特に断わらない限りこの1-アミノ-4-ベンジル-3, 5-ジメチルトリアゾリウムヨージドを使用した。

(i) テトラアセチルヒドラジンの熱分解により得られる2, 5-ジメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール(III) 19g(0.19mol)とベンジルアミン31g(0.29mol)を110℃で4時間反応させ、4-ベンジル-3, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾール(IV) 26gを得た。収率73%、融点125~127℃。

ヒドロキシルアミン-O-スルホン酸66g(0.58mol)と水酸化カリウム40g(85%, 0.61mol)とから調整したヒドロキシルアミン-O-スルホン酸カリウムの水溶液と上記トリアゾール(IV) 75g(0.4mol)とを80~90℃で6時間反応させ、室温に戻したのち、50%の炭酸カリウム水溶液でpH8~9に調整した。生成した硫酸カリウムをろ別し、ろ液をクロロホルムで3回抽出した。このろクロホルム抽出液から出発物質であるトリアゾールが44g(59%)回収された。水層を氷冷下57%ヨウ化水素酸水溶液でpH3にすると結晶が析出した。この結晶をろ別し、-20℃でエタノール

から再結晶することにより(V) 3.9 g (31%) を淡黄色結晶として得た。

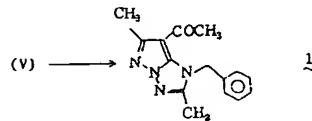
(ii) アミノ化剤としてO-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミン(J. Org. Chem. 38, 1239 (1973))を使用し、次のようにして(V)を合成した。

4-ベンジル-1,2,4-トリアゾール(IV) 3.5 g (0.19 mol) をジクロロエタン 300 ml に加え、70℃に加熱下に攪拌し、この中にO-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミン 2.5 g (0.13 mol) を少しずつ(約35分間にわたり)加え、さらにこの温度で2時間攪拌した。ジクロロエタンを減圧留去後、100 ml の水に残渣を溶かし、5.7%のヨウ化水素酸水溶液でpHを3にした。2,4-ジニトロフェノールが析出して来るが、酢酸エチルで抽出(3回)して除去した。水層を濃縮し、残渣をエタノールから再結晶させて(V)を収率70%で得た。

なお、アミノ化剤として、O-ジフェニルホス

フィニルヒドロキシルアミン(Synthesis, 592 (1982), Tetrahedron Lett., 23, 3835 (1982))を使用する場合もほぼ同様に行うが、この場合、ヨウ化水素酸で処理後、抽出することなくジフェニルホスフィン酸をろ過により回収(90%以上)することができた。

(B) 7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール(1)の合成



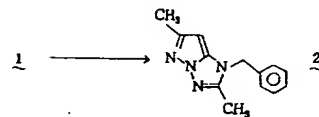
N-アミノトリアゾリウムヨージド(V) 8 g (0.025 mol) をDMF(ジメチルホルムアミド) 50 ml に溶かし、無水酢酸 40 ml を加え、120℃に加熱した。次いで酢酸ナトリウム

12.5 g を加え、120~130℃で4時間攪拌した。DMF、無水酢酸などを減圧留去後、飽和の炭酸ナトリウム水溶液で塩基性にしたのちクロロホルムで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶液を留去したところ褐色の油状物が得られた。これをn-ヘキサン-酢酸エチルの溶媒系でシリカゲルカラムにより精製して、7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール(1) 3.2 g (47%) を得た。融点105~107℃

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃)

δ(ppm): 2.36(3H, s) 2.43(3H, s) 2.60(3H, s) 5.80(2H, s) 7.0~7.2(2H) 7.2~7.36(3H)

(C) 1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール(2)の合成



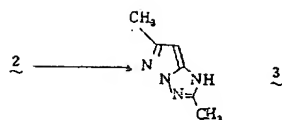
1, 2 g (7.5 mmol) を20 ml のエタノールに溶かし、これに濃塩酸 20 ml を加え、加熱還流する。約6時間後エタノールを減圧留去し、炭酸ナトリウムの飽和水溶液で塩基性にしたのち酢酸エチルで抽出するとほぼ純粋な7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール(2), 1.6 g (95%) を得た。融点87~88℃

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃)

δ(ppm): 2.32(3H, s) 2.44(3H, s) 5.02(2H, s) 5.22(1H, s) 7.10~7.40(5H)

(D) 1H-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5

-b) [1, 2, 4] トリアゾール (3) の合成



1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール (2) 1.6g (7.1mmol) を液体アンモニア中約0.8gの金属ナトリウムで還元し、目的とする1H-2,6-ジメチルピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール (3) 0.67g (70%) を無色の結晶として得た。融点274~275℃(分解)

質量分析 136 (M⁺, 100%)

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

理論値 52.93 5.92 41.15

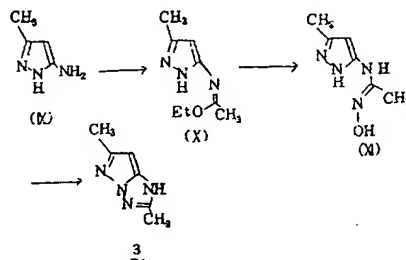
測定値 52.85 5.92 41.01

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃:ピリジン-
d₅ = 1:1)

δ (ppm) : 2.35 (3H, s) 2.43

(3H, s) 5.50 (1H, s)

(実施例2) (反応行程(2)) に従う例示化合物
3の合成)



3-アミノクロトノニトリルとヒドラジン水和物の反応によって得られる5-アミノ-3-メチルピラゾール (IX) 2.4g (25mmol) とオルト酢酸トリエチル 6.0g (37mmol) をトルエン20ml中で約10時間加熱還流し、次いでトルエンを留去して(X)の粗生成物を油状物として得た。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 1.28 (3H, t, J=7.5)

1.96 (3H, s) 2.22 (3H, s)

4.19 (2H, q, J=7.5) 5.50 (1H, s)

ヒドロキシルアミン塩 2.6g (37mmol) をメタノール20mlに溶かし、0℃で28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液7.4mlを加えた。析出した食塩をろ過して除きながら(X)のメタノール溶液に0℃で加えた。加え終わったのち室温に戻し、約1時間攪拌し、メタノールを留去し生成した結晶をクロロホルムで洗浄して(XI)を3.2g (83%) 得た。融点1

80~185℃(分解)

核磁気共鳴スペクトル (DMSO-d₆)

δ (ppm) : 1.87 (3H, s) 2.12

(3H, s) 5.65 (1H, s)

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

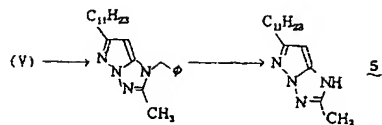
理論値 48.74 8.54 38.34

測定値 48.68 8.63 38.10

(XI) 1.5g (9.7mmol) をテトラヒドロフラン (THF) 150mlに溶かし、トリエチルアミン1.2gを加え、次にp-トルエンスルホン酸クロリド2.2gを室温で少しずつ加える。そして30分攪拌後さらに150mlのTHFを加え7時間加熱還流する。沈殿として生ずるアミン塩をろ別し、ろ液を濃縮し、得られた残渣をクロマトグラフィーで精製して3.0g (68%) を得た。3の物理特性値は(実施例1)で得られたものと完全に一致した。また少量の3(融点250~255℃(分解)) が副生成物として得られた。

(実施例3) (反応行程(1)) に従う例示化合物

5の合成



実施例1で示したN-アミノトリアゾリウム
ヨージド(V) 5g (16mmol)と5当量の無水
ラウリン酸30g (79mmol)及びトリプロピル
アミン11g (77mmol)をDMF 100ml中
140~150℃で約10時間加熱した。DMF
をエバポレータで除去酢酸エチルを加え、析出し
た未反応の無水ラウリン酸をろ過により除きろ液
を分液ロートに移し、2Nの水酸化ナトリウム水
溶液を加え十分振り、分液した。水層をさらに2
回酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を飽和の食
塩水で洗ったのち、硫酸マグネシウムで乾燥し、
得られた残渣に酢酸30mlとエタノール50
mlを加え約4時間加熱還流後、エタノールを除

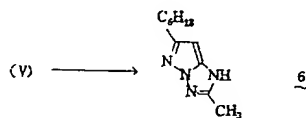
去し、酢酸エチルで抽出した。通常の後処理を行
い、シリカゲルカラムで精製し、1-ベンジル体
を0.8g (14%)得た。

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃)

δ(ppm): 0.88(3H, br t, J =
~7) 1.30(20H, br s) 2.40
(3H, s) 2.60(2H, t, J = 7.
5) 5.03(2H, s) 5.25(1H,
s) 7.10~7.45(5H)

この1-ベンジル体を液体アンモニア中ナトリ
ウムで還元してアルコール以外の有機溶媒に溶解
な例示化合物5を約90%の収率で得た。融点1
54~155℃

(実施例4)(例示化合物6の合成)



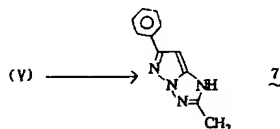
n-ヘプタン酸7.2g (55mmol)をジメチ
ルホルムアミド(DMF) 15mlに溶かし、そ
の中にトリ-n-プロピルアミン7.9g (55
mmol)を加え、次にDMF 10mlに溶かしたト
リメチルアセチルクロリド5.1g (51mmol)
を滴下して加えた。10分間室温で攪拌後、N-
アミノトリアゾリウムヨージド(V) 5g (1
5.8mmol)とトリ-n-プロピルアミン11.
3g (79mmol)を加え徐々に150℃に加熱
し、その温度で約5時間攪拌した。DMFとアミ
ンを減圧留去後2N水酸化ナトリウム水溶液10
0mlを加え酢酸エチルにより3回抽出し、抽出
液を水と飽和食塩水で洗い硫酸マグネシウム上で
乾燥した。ろ過後減圧濃縮し、残渣をシリカゲル
クロマトグラフィーにより精製し、(VI)(R₅
=C₆H₁₃)を2.9g (45%)得た。

これを実施例1の(C)(D)で示した方法に
より脱アシル化及び脱ベンジル化すると6を1.
0g (68%)得ることができた。融点105~
110℃

核磁気共鳴スペクトル(DMSO-d₆)

δ(ppm): 0.85(3H, br t, J =
~7) 1.32(8H, br s) 2.45(3
H, s) 2.58(2H, t, J = 7.5)
5.60(1H, s)

(実施例5)(反応行程(1)に従う例示化合物
7の合成)



(V) 1.0g (3.16mmol)を無水DMF
の8mlに溶かし、その溶液中に無水安息香酸
3.6g (15.8mmol)とトリ-n-プロピル
アミン2.3g (15.8mmol)を加え、130
℃で24時間加熱攪拌した。DMFとトリ-n-

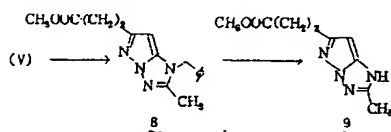
プロピルアミンを減圧留去後エタノール30ml、濃塩酸10mlを加え5日間加熱還流した。エタノールと濃塩酸を減圧留去後、酢酸エチルで抽出し、乾燥、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製すると1-ベンジル体0.2g(2%)が得られた。

核磁気共鳴スペクトル(CDCI₃)

δ(ppm): 2.35(3H, s) 4.95(2H, s) 5.65(1H, s) 7.05~7.50(8H, 7.80(2H, dd, J=9.0, 1.5)

1-ベンジル体0.2g(0.69mmol)を液体アモニア中0.05gのナトリウムで還元し、目的とする7を0.12g(87%)得た。融点~190℃(分解)

(実施例6)(反応行程(1)に従う例示化合物8, 9の合成)



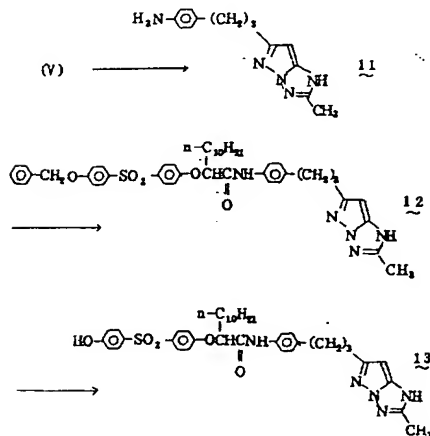
元素分析値 C(%) H(%) N(%)

理論値 64.41 6.08 18.78

実験値 64.22 6.30 18.55

このN-ベンジル体を上記と同様にナトリウム還元して例示化合物9を約80%の収率で得ることができた。融点120~122℃

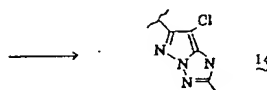
(実施例7)(反応行程(1)に従う例示化合物11, 12, 13, 14の合成)



1.00g(3.2mmol)の(V)を15mlのN-メチルピロリドンに加え、室温で攪拌し、これに無水メトキシカルボニルプロピオン酸2.93gとトリプロピルアミン4.8mlとを順に加え、130℃の油浴上で3時間加熱した。冷却後酢酸エチルで希釈し、水で洗浄した(100ml×2)。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、これにメタノール30mlと濃塩酸20mlを加え、7時間加熱還流した。冷却後エタノールを減圧濃縮して除き、残液を水100mlに注ぎ、中和してpH7としたのち、酢酸エチルで抽出した(50ml×3)。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち濃縮し、シリカゲルカラム(20g)で精製して8, 9, 16g(17%)を油状物として得た。

核磁気共鳴スペクトル(CDCI₃)

δ(ppm): 2.42(3H, s) 2.60~3.15(4H, m) 3.63(3H, s) 5.02(2H, s) 5.26(1H, s) 7.12~7.50(5H, m)



9.5g(30mmol)の(V)と65g(150mmol)の無水4-(p-ニトロフェニル)酪酸及び57ml(300mmol)のトリプロピルアミンを150mlのDMFに溶解した。この混合物を攪拌下、130℃の油浴上で4時間、続いて140℃の油浴上で2時間、さらに180℃の油浴上で6時間加熱した。DMFを減圧下に留去したのち酢酸エチルに溶解し、この酢酸エチル溶液を2NNaOH水溶液で洗浄(2回)した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル500g、寄出液ヘキサン:酢酸エチル=2:1~1:1)にかけ、7.6g(45%)の(VI)(R₅=-(CH₂)₃C₆H₄)

-NO₂)を得た。

核磁気共鳴スペクトル(CDCI₃)

δ(ppm): 2.40(3H, s) 1.8~3.3(12H, m) 5.80(2H, s) 7.0~7.4(9H, m) 8.1(4H, m)

7.6g(13mmol)の(Ⅶ)をEtOH150mlと濃塩酸50mlとの混合溶液に溶解し、10時間加熱還流した。水100mlを加えたのちエタノールを減圧蒸留して除いた。アンモニア水で中和したのち酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。蒸留後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル140g, 溶出液ヘキサン:酢酸エチル=1:1)にかけ(Ⅷ)(R₅=-(CH₂)₃C₆H₄NO₂)3.8g(76%)を得た。

核磁気共鳴スペクトル(CDCI₃)

δ(ppm): 2.03(2H, m) 2.44(3H, s) 2.58~2.85(4H, m) 5.02(2H, s) 5.20(1H, s)

6.91(2H, m) 7.00~7.38(5H, m)

このアニリン体15.8g(45.7mmol)を還流状態の液体アンモニア200mlに加え攪拌した。これに金属ナトリウム2.6g(0.11mol)を少しずつ加えた。これに塩化アンモニウムを少しずつ加えたのち一夜放置してアンモニアを除去した。残渣を2N HCl水溶液に溶解し、酢酸エチルで洗浄した。水層をアンモニア水で中和して、析出した沈殿をろ取した。沈殿を水で、つづいてアセトニトリルで洗浄のち乾燥してほとんど純粋な11 7.8g(68%)を得た。融点199~203℃

核磁気共鳴スペクトル

(CDCI₃+DMSO-d₆)

δ(ppm): 1.88(2H, br, quintet, J=7) 2.41(3H, s) 2.3~2.8(4H) 5.42(1H, s) 6.56(2H, d, J=8.5) 8.90(2H, d, J=8.5)

7.04~7.40(7H, m) 8.04(2H, d, J=8.0)

イソプロピルアルコール80mlに還元鉄18g(0.32mol)、塩化アンモニウム1.3g(25mmol)及び水8mlを加えて攪拌しながら還流状態になるまで加熱した。これに濃塩酸0.2mlを加えて30分間加熱還流した。これに上記ニトロ体18.0g(47.9mmol)を20分間かけて少しずつ加え、さらに1時間加熱還流した。セライトでろ過し、セライトをエタノールでよく洗浄した。ろ液を濃縮したのち酢酸エチルに溶解し、これを水洗したのち、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。蒸留して粗生成物アニリン体(Ⅷ)のR₆=-(CH₂)₃C₆H₄NH₂)15.8g(95%)を得た。

核磁気共鳴スペクトル(CDCI₃)

δ(ppm): 1.95(2H, m) 2.38(3H, s) 2.40~2.76(4H, m) 3.36(2H, br) 4.97(2H, s) 5.20(1H, s) 6.53(2H, m)

質量分析スペクトル

255(M⁺, 20%) 136(100), 119(90) 106(50)

赤外線吸収スペクトル(KBr)

3340, 1605, 1507, 1380, 1270 cm⁻¹

11 3.00g(11.7mmol)をアセトニトリル50mlに加え、これにN,N-ジメチルアセトアミド25mlを加えて攪拌下還流状態になるまで加熱した。これに酸クロリド($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{SO}_2-\text{OCH}(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})\text{COCl}$)7.19g(12.9mmol)のアセトニトリル溶液(20ml)を20分間で滴下し、さらに20分間置流した。さらに上記酸クロリド0.72g(0.13mmol)のアセトニトリル溶液(10ml)を10分間で滴下したのち、30分間還流を続けた。冷却後、水500mlに注ぎ酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、蒸留し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル300g, 溶出

液クロロホルム：メタノール＝50：1）に供し、7.25g（80%）の12（固体）を得た。

元素分析値 C (%) H (%) N (%) S (%)

理論値 69.65 6.88 9.02 4.13

測定値 68.99 6.90 8.90 4.07

質量分析 (FD) 776 (M^+ , b. p.)

核磁気共鳴スペクトル ($CDCl_3$)

δ (ppm) : 0.86 (3H, br t, $J=7$) 1.0~2.2 (20H, m) 2.38 (3H, s) 2.5~2.8 (4H, m) 4.68 (1H, br t, $J=6$) 5.05 (2H, s) 5.45 (1H, s) 6.9~7.4 (13H, m) 7.7~7.9 (4H, m) 8.17 (1H, s) 11.6 (1H, br)

3.3g (4.3mmol) のベンジル体12をTHF 60mlに溶かし、10% Pd/C 0.6gを加えた。これを60気圧の水素雰囲気下、60℃で3時間攪拌した。冷却後、触媒をろ過して

特開昭60-172982 (14)

除きろ液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（シリカゲル90g、溶出液クロロホルム：メタノール＝1：0~30：1）に供し、2.7g（92%）の13を固体として得た。

質量分析 (FD) 687 (M^+ + 2, 50%)

686 (M^+ + 1, 100%)

685 (M^+ , 30%)

4.25g (6.20mmol) の13とTHF 50mlとをジクロロメタン100mlに加え、室温で攪拌して溶解した。これに795mg (5.95mmol) のN-クロロコハク酸イミドを加え、15分間室温で攪拌した。水で洗浄（150ml×2）のち無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（シリカゲル100g、溶出液クロロホルム：メタノール＝50：1~30：1）に付し

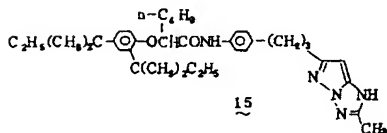
14 4.04g (90%) を固体として得た。

質量分析 (FD) 722, 721, 720 (9

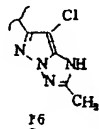
: 7 : 9) 220 (b. p.)

(実施例8) (例示化合物15, 16の合成)

11



15



16

11 1.79g (7.00mmol) とN,N-ジメチルアミド15mlをアセトニトリル30mlに加え、室温になるまで加熱攪拌した。これに酸クロリド [(1-C₅H₁₁)₂C₆H₃O

CH (n-C₄H₉) COCl] 2.83g (7.70mmol) のアセトニトリル溶液 (10ml) を15分間かけて滴下し、さらに30分間室温を続けた。冷却後、水300mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（シリカゲル100g、溶出液クロロホルム：メタノール70：1）で分取し、15を3.12g (76%) 固体として得た。

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

理論値 73.81 8.77 11.95

測定値 73.84 8.95 11.93

核磁気共鳴スペクトル ($CDCl_3$)

δ (ppm) : 0.50~1.00 (7H, m) 1.00~2.16 (26H, m) 2.44 (3H, s) 2.46~2.80 (4H, m) 4.66 (1H, t, $J=6.0$) 5.44 (1H, s) 6.90~7.34 (6H, m) 7.64 (1H, d, $J=9.0$) 7.8

7 (1H, br, s)

3.10 g (5.29 mmol) の 15 と THF 50 ml とをジクロロメタン 100 ml に加え、室温で攪拌して溶解した。これに N-クロロコハク酸イミド 706 mg (5.29 mmol) を加え、さらに 10 分間攪拌した。水洗 (150 ml × 2) ののち、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。過剰のアセトニトリルを加えて結晶化し、一度加熱再結した。冷却後、ろ取し、アセトニトリルで洗浄したのち乾燥し、16 を 2.4 g (73%) 固体として得た。

元素分析値 C (%) H (%) N (%) Cl (%)

理論値 89.71 8.12 11.29 5.72

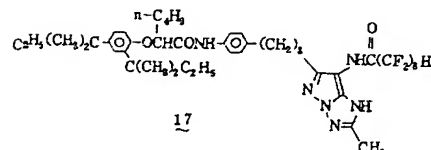
測定値 89.36 8.21 11.25 5.78

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 0.48 ~ 1.00 (7H, m) 1.06 ~ 2.18 (26H, m) 2.45 (3H, s) 2.48 ~ 2.82 (4H, m) 4.67 (1H, t, J = 6.0) 6.65 (1H, d, J = 8.5) 6.91 ~ 7.3

4 (6H, m) 7.87 (1H, s)

(実施例 9) (例示化合物 32, 33, 17 の合成)



2.93 g (5.00 mmol) の 15 を 25 ml の酢酸に加え室温で攪拌した。これに亜硝酸イソアミル 586 mg (5.00 mmol) を滴下し、さらに 1 時間攪拌した。これを、水 300 ml に加え、析出した沈殿をろ取し、水洗した。減圧下に乾燥し、7-ニトロソ体 32 2.85 g (96%) を固体として得た。融点 約 95°C

2.85 g (4.63 mmol) の 7-ニトロソ体

32 をエタノール 50 ml に溶解し、窒素雰囲気下で回流状態で加熱した。これに、塩化第一スズ 4.38 g (23.1 mmol) の濃硫酸溶液 (10 ml) を 10 分間かけて滴下した。さらに 30 分間回流を続けたのち、冷却した。これを水 150 ml に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮乾燥した。こうして 7-アミノ体 33 とスズとの錯体を得た。

遊離の 33 は塩基で処理することにより得ることができるが、空気酸化されやすい。ここでは、錯体のまま次の反応に使用した。

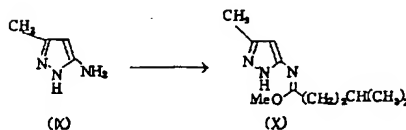
この 7-アミノ体 33 をピリジン 25 ml に溶解し、窒素気流下に氷冷しながら攪拌した。これに酸クロリド [H(CF₂)₈COCl] 2.15 g (4.63 mmol) を滴下し、さらに 1 時間攪拌した。これを水 250 ml に注ぎ酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を 2N 塩酸で洗浄のち水で洗浄した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、濃縮した。シリカゲルカ

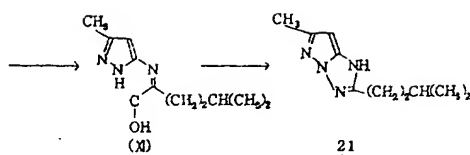
ラムクロマトグラフィー (シリカゲル 150 g, 溶出液クロロホルム: メタノール = 100:1) で分取して、溶出液を濃縮乾燥し、17 3.43 g (72%) を得た。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

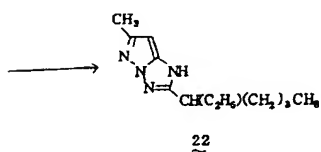
δ (ppm) : 0.52 ~ 1.01 (7H, m) 1.02 ~ 2.15 (26H, m) 2.42 (3H, s) 2.46 ~ 2.78 (4H, m) 4.60 (1H, t, J = 6.0) 6.30 (1H, t, J = 51.0, 5.0) 7.45 (1H, d, J = 8.5) 6.85 ~ 7.36 (6H, m) 8.90 (1H, br s) 10.0 (1H, br s) 10.3 (1H, br s)

(実施例 10) (反応行程 (2) に従う例示化合物 21 の合成)





オルトイソカプロン酸トリメチルはイソカプロニトリルからイミドエステル塩酸塩を経て約50%の収率で合成できた。沸点75~77℃/2.8 mmHg。このオルトエステル19.8g (0.11 mol) と (X) 10.9g (0.11 mol) をトルエン200 ml 中約2.4時間加熱還流し。その後トルエンを減圧留去すると (X) の粗生成物が油状物として得られた。これにヒドロキシルアミン塩酸塩11.7g (0.17 mol) と28%ナトリウムメトキシド34 ml から調整したヒドロキシルアミンのメタノール溶液を0℃で加え室温で1時間攪拌し、メタノールを減圧留去した。残液にクロロホルムを加え、析出した (XI) の粉



2-エチルヘキサン酸クロリドから2-エチルヘキサンニトリルはOrg. Syn. Coll. Vol. 3巻490頁(1955年)に記載の方法によって合成し、それをメタノール1当量に溶かし、その溶液に0℃で、乾燥塩化水素ガスを1当量吸収させた。そして冷蔵庫中(-5℃)で約20日間放置するとメチルイミドエステル塩酸塩の結晶が析出するのでエーテルを加えろした。収率48%

このイミドエステル塩酸塩10g (51.6 mmol) と (X) 5g (51.5 mmol) とをメタノール150 ml 中40℃で攪拌した。約7時間後T

末結晶、12g (52%) をろ取し、この結晶をテトラヒドロフラン(3.5)に溶かし、5.9g (68 mmol) トリエチルアミンと13.1g (68 mmol) のp-トルエンスルホン酸クロリドを加え(実施例2)と同様の操作を行うことにより

21 7.1g (65%) を得ることができた。融点140~142℃

質量分析 192 (M⁺) 136 (b. p)

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 0.90 (6H, d, J=6)

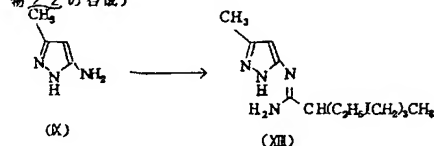
1.55~1.90 (3H, 2.45 (3H, s)

2.90 (2H, br t, J=7) 5.6

0 (1H, s) 13.3 (1H)

(実施例11) (反応行程(3))に従う例示化合

物2,2の合成)



LC (SiO₂, クロロホルム:エタノール=4:1) をみると2つのスポットが観測された。極性の低いスポットは (X) の構造をもつ。この溶液に過剰量の塩化アンモニウムを加え、約2時間加熱還流すると (X) は消失し (XII) のみとなる。メタノールを減圧留去し、残液にクロロホルム50 ml とメタノール10 ml を加え不溶物をろ過して除いた。ろ液を濃縮後、少量のシリカゲルカラムにより精製すると (XII) が油状物として8g (70%) 得られた。

核磁気共鳴スペクトル

(CDCl₃ : CD₃OD = 3 : 2)

δ (ppm) : 0.7~1.2 (6H) 1.2

~1.6 (4H) 1.6~2.1 (4H) 2.

32 (3H, s) 2.80 (1H, quint

et, J=7) 5.70 (3H, broad)

6.20 (1H, s)

(XII) 2.6g (12 mmol) を50 ml の酢酸に溶かし、室温で四酢酸鉛5.8g (12 mmol) を少しずつ、空素気流下加えた。加え終わったの

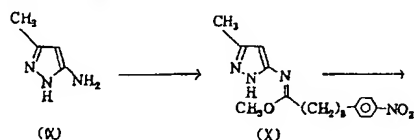
ら、3時間加熱還流した。酢酸を減圧留去し、クロホルムとエタノールの3:0対1混合溶液で3回抽出し、飽和炭酸ナトリウム水溶液と食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過、そして溶媒後シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより22を0.15g (5.7%)得た。融点110~115℃

質量分析 220 (M^+), 155, 130

核磁気共鳴スペクトル ($CDCl_3$)

δ (ppm): 0.7~1.2 (6H, t), 1.2~1.55 (4H, t), 1.55~2.20 (4H, t), 2.45 (3H, s), 2.95 (1H, q), vinyl, J=7), 5.62 (1H, s), 12.6 (1H)

(実施例12) (反応行程(2))に従う例示化合物23の合成)

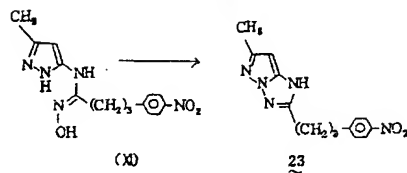


で、それを吸引ろ過して、ジクロロメタンで良く洗浄すると(XI)の粉末結晶を得ることができた。収量6.7g (85%) 融点165~166℃

2g (6.6mmol)の(XI)テトラヒドロフラン(THF)80mlに溶かし0.73g (7.3mmol)のトリエチルアミンを加え攪拌した。その中へ、THF50mlに溶かしたp-トルエンスルホン酸クロリド1.4g (7.3mmol)をゆっくり加え、加え終わったのち、約15分間攪拌し、沈殿して来るトリエチルアミン塩酸塩をろ過して除き、10mlのTHFで洗った。ろ液を真空気流下約7時間加熱還流し、その後THFを減圧留去し、残液を少量のメタノールに溶かし、水100mlに注ぎ攪拌すると茶色の沈殿が生成した。それを吸引ろ過し、アセトニトリルとメタノールの混合溶液から再結晶すると23 1.2g (63%)を得た。融点203~212℃

質量分析 285 (M^+) 149 (b.p)

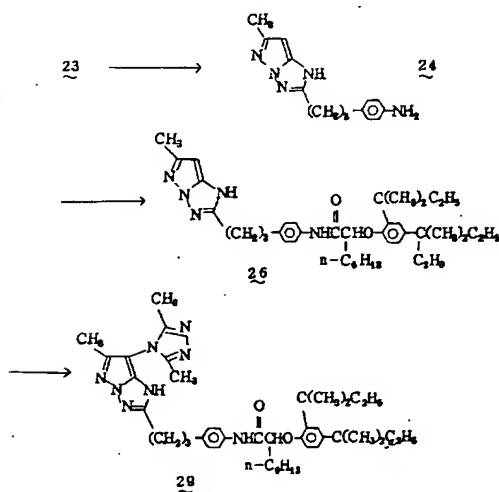
核磁気共鳴スペクトル ($DMSO-d_6$)



オルト-4-(p-ニトロフェニル)酪酸トリメチル(4-(p-ニトロフェニル)酪酸からニトリルを合成し、Pinner法により合成した)の9.2g (34mmol)と3-アミノ-5-メチルピラゾール(IX)5g (51mmol)とをトルエン100ml中、20時間加熱還流したのち、トルエンを減圧留去し、得られた粗(X)をメタノール100mlに溶かした。その中へ(実施例2)と同様に、3.5g (50mmol)のヒドロキシルアミン塩酸塩から調整したヒドロキシルアミンのメタノール溶液を0℃で加え、加え終わったのち室温で1時間攪拌した。その溶液を攪拌しながら水1l中に注ぐと沈殿が生ずるの

δ (ppm): 2.05 (2H, m), 2.45 (3H, s), 2.56~2.86 (4H, m), 5.60 (1H, s), 7.25 (2H, d, J=8.0), 8.05 (2H, d, J=8.0)

(実施例13) (例示化合物24, 26, 29の合成)



イソプロピルアルコール100mlに還元鉄20g (0.36mol)と塩化アンモニウム1.4g (2.8mol)及び水10mlとを加えて攪しく攪拌しながら室温状態になるまで加熱した。次いで過塩酸0.3mlを加え30分間加熱還流した。これに23 15.2g (53.2mol)を20分間かけて少しずつ加え、さらに1時間加熱還流した。セライトを造してろ過し、エタノールでよく洗浄した。ろ液を濃縮したのち2N HCl水溶液に溶解し、酢酸エチルで洗浄した。水層をアンモニア水で中和して析出した沈殿をろ取した。沈殿を水で、つづいてアセトニトリルで洗浄したのち乾燥してほぼ純粋な24 10.9g (80%)を得た。融点 $\sim 180^{\circ}\text{C}$

核磁気共鳴スペクトル (DMSO- d_6)

δ (ppm) : 1.90 (2H, br, equi n t e l, $J = \sim 7$) 2.46 (3H, s) 2.3 \sim 2.8 (4H) 5.60 (1H, s) 6.55 (2H, d, $J = 8.5$) 6.93 (2H, d, $J = 8.5$)

3.1g (5.00mol)の26を25mlの酢酸に加え、容器で攪拌した。これに亜硝酸イソアミル585mg (5.00mol)を滴下し、さらに1時間攪拌した。これを水300mlにゆっくり加え、析出した沈殿をろ取し、水洗した。減圧下に乾燥し、2.9g (91%)の7-ニトロソ体を固体として得た。融点 約 90°C

2.9g (4.5mol)の7-ニトロソ体をエタノール50mlに溶かし、窒素気流下で還流状態まで加熱した。これに塩化第一スズ4.27g (22.5mol)の濃塩酸溶液(10ml)を10分間かけて滴下した。さらに30分間加熱還流後、冷却し、これを水150mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、濃縮乾燥して7-アミノ体とスズの錯体を得た。これは直離のアミノ体とすることなく次の反応に使用した。

この7-アミノ体にトルエン100mlと2,5-ジメチル-1,3,4-オキサジアゾール, 0.49g (5.0mol)を加え約5時間加熱還

3.6g (14.0mol)の24をN,N-ジメチルアセトアミド30mlとアセトニトリル60mlの混合溶液に加え、加熱還流した。これに酸クロリド[($\text{t-C}_5\text{H}_{11}$) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}$ ($\text{o-C}_6\text{H}_{13}$)COCl] 6.1g (15.4mol)のアセトニトリル溶液(20ml)を20分間かけて滴下し、さらに30分間加熱還流した。冷却後、水300mlに注ぎ酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製し26 7.0g (81%)を得た。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl $_3$)

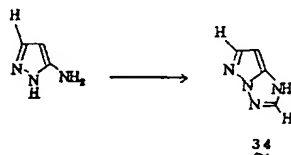
δ (ppm) : 0.50 \sim 1.00 (7H, m) 1.00 \sim 2.15 (30H, m) 2.45 (3H, s) 2.46 \sim 2.80 (4H, m) 4.68 (1H, t, $J = 6.5$) 5.60 (1H, s) 6.88 \sim 7.33 (6H, m) 7.66 (1H, d, $J = 9.0$) 7.88 (1H, br, s)

流した。これを水250mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製して29 2.2g (70%)を固体として得た。融点 $\sim 120^{\circ}\text{C}$

核磁気共鳴スペクトル (CDCl $_3$)

δ (ppm) : 0.48 \sim 1.00 (7H, m) 1.05 \sim 2.20 (30H, m) 2.43 (3H, s) 2.46 (6H, s) 2.46 \sim 2.80 (4H, m) 4.67 (1H, t, $J = 6.5$) 6.60 (1H, d, $J = 8.5$) 6.90 \sim 7.35 (6H, m) 7.85 (1H, s)

(実施例14) (例示化合物34の合成)



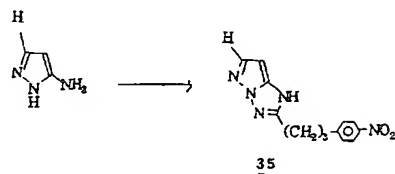
市販の3-アミノピラゾール8.3g(0.1 mol)とオルトニトロトリエチル22.2g(0.15 mol)をトルエン100mlに溶かし、約10時間加熱還流した。トルエンを減圧留去後残液をメタノール50mlに溶かし、その中に(実施例2)と同様に10.4g(0.15 mol)のヒドロキシルアミン塩酸塩から調製したヒドロキシルアミンのメタノール溶液を0℃に加え、加え終わったのを室温で1時間攪拌した。その後メタノールをできるだけ低い温度で減圧留去し、残液にジクロロメタンを加えると(XI)($R_8 = R_7 = H$)が結晶として析出した。収量8.2g(65%)

このアミドオキシム5g(40 mmol)を(実施例2)に示したようにTHF中p-トルエンスルホン酸クロリドとトリエチルアミンと反応させた後、加熱還流し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより34を2.6g(60%)得ることができた。融点200~205℃

核磁気共鳴スペクトル(DMSO-d₆)

δ (ppm): 5.75 (1H, d, J = 2.5) 7.53 (1H, d, J = 2.5) 8.50 (1H, s)

(実施例15) (例示化合物35の合成)



3-アミノピラゾール8.3g(0.1 mol)とオルト-4-(p-ニトロフェニル)ニトロトリメチル27.1g(0.1 mol)から(実施例12)に示した方法とほとんど同様にして(XI)($R_8 = H, R_7 = -(CH_2)_3 C_6H_4 NO_2$)を19g(69%)得ることができた。このアミドオキシム5g(18 mmol)から35は3.1g(68%)得ることができた。融点165~170℃

核磁気共鳴スペクトル(DMSO-d₆)

δ (ppm): 2.04 (2H, m) 2.55~2.86 (4H, m) 5.78 (1H, d, J = 2.5) 7.25 (2H, d, J = 8.0) 7.54 (1H, d, J = 2.5) 8.05 (2H, d, J = 8.0)

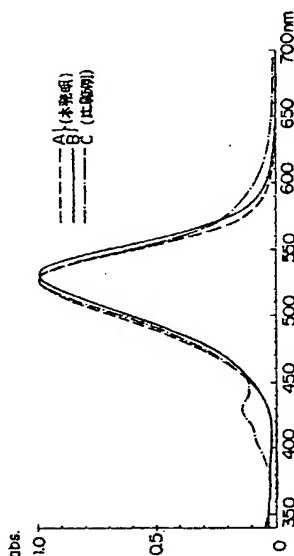
4. 図面の簡単な説明

図面は、マゼンタ色素の吸収スペクトルを示す。

A…例示化合物3から生成する色素の吸収スペクトル

B…例示化合物13から生成する色素の吸収スペクトル

C…比較カプラー(a)から生成する色素の吸収スペクトル



特許出願人 富士写真フイルム株式会社
代理人 弁理士 飯田 敏三

手続補正書 (自発)

昭和60年5月15日

特許庁長官 志 賀 孝 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許第27745号

2. 発明の名称

ピラゾロ [1,5-b] [1,2,4]

トリアゾール誘導体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中根210番地

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 寛

4. 代理人

住所 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル 7階

電話 (03) 591-7387

氏名 (7643) 井尻士 版 田 敏

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁

8. 補正の内容

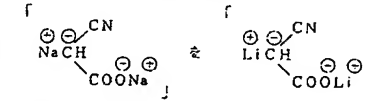
明細書 (の「発明の詳細な説明」の欄) を下記のように補正します。

(1) 第2ページ第11行の「最高5個」を「最高7個」に補正します。

(2) 同ページ末行~第3ページ第1行の「5-5縮合多環系化合物は通例「アザベンタレン」と呼ばれる。この化合物は」を「5-5縮合多環系化合物 (「アザベンタレン」の一環) は」に補正します。

(3) 第17ページ第6~7行の「オージフェニルホスホリルヒドロキシルアミン」の後に「およびオーメシレンスルホニルヒドロキシルアミン」を挿入する。

(4) 第18ページ第2行の



に補正します。

(5) 第18ページ第2行の「DMF」を削除し

ます。

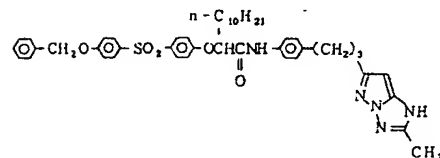
(6) 第30ページ第16行の「このクロロホ」を「このクロロホ」に補正します。

(7) 第31ページ第2行の「として得た。」の次に「融点180~181℃」を加えます。

(8) 第34ページ第7行の「化1-ベンジル-2,6-」を「化した1-ベンジル-2,6-」に補正します。

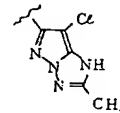
(9) 第39ページ第5行の「トリプロピル」を「トリ-n-プロピル」に補正します。

(10) 第45ページ第10行の例示化合物12の構造式を次のように補正します。

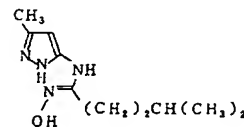


(11) 第46ページ第1行の例示化合物14の

構造式を次のように補正します。



(12) 第59ページ第1行の化合物(20)の構造式を次のように補正します。



(13) 第60ページ第10行の「0.90 (6H, d, J=6)」を「0.90 (6H, d, J=7)」に補正します。

(14) 第65ページ第1行の「吸引ろ過」を「吸引ろ過」に補正します。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: Small Text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.